

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-308175

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月21日

G 03 G 9/087

7144-2H G 03 G 9/08

3 3 1
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー用樹脂及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-128629

⑰ 出 願 平1(1989)5月24日

⑱ 発 明 者	萩 原 和 雄	神奈川県横須賀市浦賀町5丁目42-99
⑱ 発 明 者	三 沢 晃	神奈川県鎌倉市大船3丁目12-9
⑱ 発 明 者	久 松 和 男	神奈川県平塚市田村5214-1
⑱ 発 明 者	秦 正 昭	神奈川県藤沢市下土棚1964-5
⑲ 出 願 人	三井東圧化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用トナー用樹脂及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 数平均分子量が1,000~15,000で水酸基価が10~100のポリエステル樹脂(A)と数平均分子量が1,000~5,000で酸価と水酸基価の合計が10未満であるポリエステル樹脂(B)の比率が重量で20:80~60:40である樹脂混合物に対し、前記ポリエステル樹脂(A)の水酸基1モル当たり0.3~0.99モル当量のイソシアネート化合物(C)を反応させて得られる、ガラス転移温度が40~75℃であるウレタン変性ポリエステル樹脂(D)よりなる電子写真用トナー用樹脂。

(2) スクリーンを内蔵し、かつスクリーン径(D)に対するスクリーン長さ(L)の比L/Dが10以上である混練手段を用いて、上記ポリエステル樹脂(A)と(B)との樹脂混合物にポリエステル樹脂(A)の水酸基1モル当たり0.3~0.99モル当量のイソシアネート化合物(C)を連続的に

混練させながら反応を行わせることよりなる、ガラス転移温度が40~75℃であるウレタン変性ポリエステル樹脂(D)の製造方法。

(3) 請求項1の樹脂を含有してなる電子写真用トナー組成物。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は電子写真用トナー用樹脂、その製造方法及び該樹脂を含むトナー組成物に関し、更に詳しくは耐湿安定性の高いトナー用樹脂に関する。

(背景技術)

電子写真法は、光導電性物質を利用し各種の手段により感光体上に電氣的潜像を形成させ、次いでかかる潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じ紙等の画像支持体上に転写したのち、加熱ロール等により定着し画像を得るものである。ここで用いられるトナー用樹脂としては種々のものが検討されてきたが、中でもポリエステル樹脂は溶融した際、カーボンブラック等のトナー用添加剤の分散や転写紙への濡れが良好で、定着性にも優れ

特開平2-308175 (2)

ているといった利点を有している等の理由で現在加熱ロール定着用トナーとして利用されている。

電子写真については、情報の伝達という立場から鮮明な画像を常時安定した状態で提供することが要求されている。

しかしながら、従来のポリエステル樹脂を使用したトナーでは、ポリマーを構成するモノマーに由来するカルボキシル基や水酸基といった親水性基がポリマー末端に存在するために、環境の変化、特に湿度変化によってトナーの流動特性や保存安定性更には帯電特性が大きく変化し、鮮明な画像を常時提供することが不可能であった。これを解決する手段として、例えばトナー組成物に疎水性シリカ微粉末等を添加してこれらの特性変化を改善しようとする方法も提案されているが、疎水性微粉末を添加する方法では、これらの特性はある程度改善されても、疎水性シリカ微粉末により複写機の感光体表面が損傷されるなど、問題の基本的解決には到っていない。

〔発明の開示〕

ン変性ポリエステル樹脂(D)と通常使用される各種配合剤とを含有する電子写真用トナー組成物が提供される。

また、本発明の更に別の態様に従って、スクリーニングを内蔵する混練手段を用いて、上記ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)との樹脂混合物にイソシアネートを混練させ乍ら反応させることによりなる上記ウレタン変性ポリエステル樹脂(D)の製造方法が提供される。

〔発明を実施するための最良の形態〕

本発明に言うポリエステル樹脂(A)とは、多価カルボン酸と多価アルコールの重縮合によって得られるものである。ここで言う多価カルボン酸としては例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸及びこれらの低級アルキルエステルを例示することができる。

又、ここで言う多価アルコールとしては、例え

本発明の目的はトナー調製時に良好な粉砕性を示し、かつ環境変化特に湿度変化に強く、従って耐ブロッキング性にすぐれた電子写真用トナー用樹脂を提供することにある。

本発明の他の目的は良好な定着特性を有し、かつ耐湿特性にすぐれた、かぶりの発生のない良好な画像が得られる電子写真用トナー組成物を提供することにある。

本発明に従って数平均分子量が1,000~15,000で水酸基価が10~100のポリエステル樹脂(A)と数平均分子量が1,000~5,000で酸価と水酸基価の合計が10未満であるポリエステル樹脂(B)との比率が重量で20:80~60:40である樹脂混合物に対し、前記ポリエステル樹脂(A)の水酸基1モル当量当り0.3~0.99モル当量のイソシアネート化合物(C)を反応させて得られる、ガラス転移点が40~75℃であるウレタン変性ポリエステル樹脂(D)よりなる電子写真用トナー用樹脂が提供される。

更に、本発明の別の態様に従って、上記ウレタ

ン変性ポリエステル樹脂(D)と通常使用される各種配合剤とを含有する電子写真用トナー組成物が提供される。

また、本発明の更に別の態様に従って、スクリーニングを内蔵する混練手段を用いて、上記ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)との樹脂混合物にイソシアネートを混練させ乍ら反応させることによりなる上記ウレタン変性ポリエステル樹脂(D)の製造方法が提供される。

本発明に言うポリエステル樹脂(A)とは、多価カルボン酸と多価アルコールの重縮合によって得られるものである。ここで言う多価カルボン酸としては例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸及びこれらの低級アルキルエステルを例示することができる。

特開平2-308175(3)

性が低下する。

また、水酸基価が10未満では得られるトナーの耐オフセット性が低下し、一方100より大きいと得られるウレタン変性樹脂の耐熱性が低下する。

ポリエステル樹脂(B)は、ポリエステル樹脂(A)と同様の方法で得られ、その数平均分子量が1000~5000で酸価と水酸基価の合計が10未満、好ましくは8未満であるポリエステル樹脂である。使用される多価カルボン酸及び多価アルコールはポリエステル樹脂(A)の製造で例示したものをここでも例示することができる。特に好ましいポリエステル樹脂(B)はビスフェノールAプロピレンオキシド化合物とトリメチロールプロパン及びテレフタル酸ジメチルの縮合体である。

ポリエステル樹脂(B)の分子量は数平均分子量で1000~5000であり、2000~4000が好ましい。ポリエステル樹脂(B)の数平均分子量が1000未満ではウレタン変性樹脂(D)を用いて得られるトナーの耐オフセット性が低下する。一方、5000を超えると該トナーの定着性や粉砕性が悪化する。

キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を例示することができる。

イソシアネート化合物(C)の通常用いられる範囲は、ポリエステル樹脂(A)の水酸基1モル当量当り0.3~0.99モル当量であり、特に0.5~0.95モル当量が好ましい。イソシアネート化合物が0.3モル当量未満では、トナーの耐オフセット性が低下する。一方、0.99モル当量を超えると反応中の増粘が著しく、場合によってはウレタン変性ポリエステル樹脂(D)の粘度が上昇しすぎ、攪拌が困難になる程の粘度、いわゆる超高粘性化を引き起して実用上好ましくない。

ウレタン変性ポリエステル樹脂(D)は、例えば以下のような方法で得ることができる。即ち、ポリエステル樹脂(A)及び(B)の共存下、無溶剤下又は溶剤存在下にイソシアネート化合物(C)を温度60~190℃において一括または分割あるいは連続して投入し、該温度で数分~数時間反応させることにより得られる。

またポリエステル樹脂(B)の酸価と水酸基価の合計が10以上である場合、末端のカルボキシル基や水酸基は親水性が強いために、環境の変化、特に温度変化によってトナーの流動特性や保存安定性更には帯電特性が大きく変化し、かぶりが発生し鮮明な画像を常時得ることが出来なくなる。又、水酸基価が10以上になるとエステル交換反応が起こりやすく、その結果分子量分布が狭くなり、トナーの定着性、耐オフセット性が悪化する。酸価および水酸基価の好ましい範囲はそれぞれ4以下である。

ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の比は重量で20:80~60:40である。ポリエステル樹脂(A)が20重量比より少ない場合は耐オフセット性が低下し定着温度範囲が狭くなり、一方60重量比より多い場合は粉砕性が悪くなる。

又、本発明のイソシアネート化合物(C)としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、

好ましい態様としては、スクリュウを内蔵する単軸押出機又は二軸押出機を用いて上記ポリエステル樹脂(A)と(B)との混合物とイソシアネート化合物(C)とを連続的に混練させ乍ら反応を行わせしめる方法がある。特に二軸押出機を用いることにより、樹脂成分とイソシアネート化合物との混合、分散効果が向上し、押出機の反応ゾーンにおける反応生成物の平均滞留時間が長くなる。かかる二軸押出機として二軸同方向回転噛合型押出機が特に好ましい。

又、押出機に所定の混合比のポリエステル樹脂(A)と(B)の混合物を供給する原料フィーダー及び液状イソシアネート化合物注入用定量ポンプの精度は出来るだけ高いことが望ましい。樹脂供給量については、平均滞留時間を考慮して決定される。押出機の仕様としては、混合物中のポリエステル樹脂(A)とイソシアネート化合物(C)の反応を十分に行なわせる為に押出機内の内容物の平均滞留時間を長くする必要がある。この目的の為に通常押出機のL/D(スクリュウ径(

D) に対するスクリー長さ (L) の比) は10以上好ましくは20以上60以下が望ましい。更に具体的に説明すると押出機のスクリーはポリエステル樹脂 (A) 及び (B) の供給口からみてフィードゾーン、揮発性成分除去ゾーン及び反応ゾーンに区分されており、各ゾーンの長さは L/D でフィードゾーンが3~20、揮発性成分除去ゾーンが0~10及び反応ゾーンが20~40となるようにスクリーを設計することが好ましい。運転条件としては各ゾーンで温度設定が独立に行われることが好ましい。通常、フィードゾーンは30℃~100℃、揮発性成分除去ゾーンは100~250℃及び反応ゾーンは120℃~220℃の範囲で正確に温度制御することが望ましい。

揮発性成分除去ゾーンは原料樹脂中に揮発性成分又は溶剤が存在しないかあるいは極めて少ない場合は省略することができ、その分フィードゾーンや反応ゾーンを長くすることができる。

押出機のシリンダーの加熱方法としては電気ヒーター方式によることも、熱媒方式によることも

ラカイトグリーン、ローズベンガル、マグネタイト等が挙げられる。

又、荷電調整剤としては、従来公知の全ての荷電調整剤を配合することができる。例えば、ニグロシン、トリフェニルメタン系染料、3,5-ジローブチルサリチル酸のクロム錯体等が挙げられる。

添加剤としては、コロイド状シリカ、ステアリン酸亜鉛、低分子量ポリプロピレン、ステアリン酸アミド、メチレンビスステアロアミド等従来公知のもの全てを利用出来る。

上記の樹脂、及びその他配合物をヘンシェルミキサー等で予備混合後、ニーダー等で温度100~180℃で熔融混練し、得られる塊を粉碎、分級して粒径5~15 μ mの粒子として電子写真用トナーに供することができる。

(実施例)

次に実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以降「部」は、特にことわらない限り重量部を意味する。

特開平2-308175 (4)

可能であるが、局部的加熱が起こりやすい電気ヒーター方式よりも、均一加熱が出来る熱媒方式が好ましいが本発明に関してはいずれの方式でも利用可能である。

また、スクリーの回転数については原料樹脂の供給量と溶接に関係してくるが、反応ゾーンにおける内容物の平均滞留時間が15~25分となる様に調整することが好ましい。

ウレタン変性ポリエステル樹脂 (D) のガラス転移温度は40~75℃、好ましくは50~60℃の範囲である。ガラス転移温度が40℃未満ではトナーの耐ブロッキング性が悪化する。一方75℃を越えるとトナーの定着性が低下する。

本発明の電子写真用トナー組成物は、上記樹脂 (D) に適当な着色剤及び荷電調整剤、更には添加剤が必要に応じて配合される。

適当な着色剤としては、例えばカーボンブラック、アニリンブルー、アルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンスブルー、キノリンイエローメチレンブルー、フタロシアニンブルー、マ

製造例 A-1 ~ A-V

本例はポリエステル樹脂 (A) の製造例である。

5 ℓ 4口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を附し、表-1に示した多塩基酸及び多価アルコールを仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら220~240℃で脱水重縮合を行う。酸価<1のところで反応をストップしポリエステル樹脂 A-1 ~ Vを得た。

製造例 B-1 ~ B-VI

本例はポリエステル樹脂 (B) の製造例である。

5 ℓ 4口フラスコに、還流冷却器、水又はアルコール分離装置、窒素ガス導入管、温度計、及び攪拌装置を附し、表-2に示した多塩基酸又は多塩基酸の低級アルキルエステルと多価アルコールを仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら220~240℃で脱水重縮合又は酸アルコール重縮合を行う。酸価又は水酸基価が所定の値になったところで反応をストップしポリエステル樹脂 B-1 ~ B-VIを得た。

特開平2-308175 (5)

製造例 1~15

本例はウレタン変性ポリエステル樹脂 (D) の製造例である。

上記により得られたポリエステル樹脂 (A) 及び (B) をそれぞれ 0.5~1 mm の粒径に粉碎し、表-3 に示した混合割合に計量し、ヘンシェルミキサーで予備混合した。これを二軸押出機 (御日本製鋼所製 TEX-30、L/D は30で、フィードゾーンが6、脱揮発成分除去ゾーンが2、反応ゾーンが22) によりウレタン変性化した。押出条件としては、樹脂温度が 170℃ になるように押出機シリンドラ温度を設定した。ウレタン変性化は、予備混合した樹脂を定量フィーダーを用いて、押出機に 4 kg/hr の速度で連続的に供給し熔融混練し、押出機に設けたベント口より樹脂中の揮発分を真空にて除去、次に注入ノズルより表-3 に示した所定量のイソシアネート化合物 (C) (トリレンジイソシアネート) を定量ポンプを用いて連続的に供給し、注入ノズル口以降の平均対流時間が20分となるように反応を行わせた。得られたウレタ

ン変性ポリエステル樹脂 (D) は、冷却し粗砕した。

実施例 1~15

製造例 1~15 によって得られたウレタン変性ポリエステル樹脂 (D) 100 重量部に対してカーボンブラック NA-100 (三菱化成製) 6 重量部、帯電調整剤としてスピロブラック TRH (保土ヶ谷化学製) 2 重量部、ポリプロピレン系ワックス ビスコール 550P (三洋化成工業製) 2 重量部、ビスアミド系ワックス アーモワックス EBS (ライオンアーマー社製) 3 重量部をヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸混練機 FCM30 (池貝鉄工製) にて 160℃ で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た。

この組成物をハンマーミルにて粗粉碎した後、ジェット粉砕機 (日本ニューマチック社製 10S2 型) にて微粉碎し、次いで気流分級して平均粒径 10 μm (5 μm 以下 3 重量%、20 μm 以上 2 重量%) のトナー粒子を得た。得られたトナー粒子の性質を表-4 に示した。

このトナー 4 重量部をフェライトキャリア F-150 (日本鉄粉製) 100 重量部と混合し、2 成分系現像剤とした。

市販の磁気ブラシ方式の複写機 (東芝製レオドライ 8411) を用い、室温 25℃、相対湿度 50% 及び 80% の環境下でヒートローラー温度を変化させて複写試験を行った。定着温度範囲や耐塩ビ可塑性移行性の評価結果を表-4 に示す。

更に 5 万枚まで複写した時の画像濃度変化やかぶりの発生状況等について評価した結果も表-4 に示した。

なお、表中の注は次の通りである。

- 1) ビスフェノール A - (2,2)-プロピレンオキシド付加物 (三井東圧化学製)
- 2) JIS K5400 法
- 3) 単分散標準ポリスチレンをスタンダードとし、溶融液としてテトラヒドロフラン、検出機に屈折率計を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた数平均分子量
- 4) 上記 4) と同じ方法で求めた重量平均分子量

5) ビリジノー無水酢酸法

6) 示差走査熱量計 (DSC) により求めたガラス転移温度

7) トリレンジイソシアネート

8) 製造されたトナーを温度 50℃、相対湿度 50% 及び 80% の環境下に 24 時間放置した後の粉体の凝集の程度を目視にて以下の様に測定する。

●: 全く凝集していない

○: わずかに凝集しているが、容器を軽く振るとほぐれる

△: 容器を良く振ってもほぐれない凝集物がある

×: 完全に団塊化している

9) 微粉碎、分級して得られる粒径 5~20 μm の粒子の収率から以下の様に粉碎性が判定される。

A: 収率 90% 以上

B: 収率 80~90% 未満

C: 収率 70~80% 未満

D: 収率 70% 未満

10) 熱定着ロールに熔融トナーが付着し、再度複

特開平2-308175 (6)

写紙に定着されるという所謂オフセット現象を起し始めるる最低の熱定着ロール表面温度

11) 2 cm × 2 cm のベタ黒部分の画像上にトナー層を学振式摩擦堅牢度試験機 (御大栄科学機器製作所製) にて 125 g/cm の荷重で、砂消しゴムで 50 回摩擦した後のトナー層の重量残存率が 80% を越えるに必要な最低の熱定着ロール表面温度

12) 5 cm × 5 cm のベタ黒部上に市販の塩ビシート (フタル酸ジオクチル 50 重量% 含有、三井東圧化学製) を重ね合わせ、50℃ に 24 時間 20 g/cm の荷重をかけて放置した後、室温にて塩ビシートを剥離する。この際のトナーの塩ビシートへの移行状態を目視にて以下の様に判定する。

○ : 染料及びトナーの移行が全くみられない

○ : 染料のみが移行している

△ : トナーの一部が移行している

× : トナーの大部分が移行している

13) 5 万枚コピー後の画像においてベタ黒部の黒色度を目視にて判定する。

14) 5 万枚コピー後の画像においてバックグラウン

ドの白地に付着したトナーによる白地の汚れの程度を目視にて判定する。

○ : 汚れなし

○ : わずかに汚れがある

△ : かなり汚れがある

× : 汚れがひどい

表-1

ポリエーテル樹脂 (A) No.	A-I	A-II	A-III	A-IV	A-V
KB300K (部) ¹⁾	79	91	107	125	140
ネオペンチルグリコール (部)	14	13	12	11	9
トリメチロールプロパン (部)	3	5	7	10	12
イソフタル酸 (部)	54	67	78	83	91
OH/COOH	1.22	1.20	1.18	1.17	1.15
水酸基値 ²⁾ (KOHmg/g)	130	85	20	11	6
Mn ³⁾	800	1980	7700	14200	18000
Mw ⁴⁾	2400	6100	23800	44000	61000

表-2

ポリエーテル樹脂 (B) No.	B-I	B-II	B-III	B-IV	B-V	B-VI	B-VII
KB300K (部)	1000	1200	610	790	540	740	810
トリメチロールプロパン (部)	-	4.0	3.1	4.7	3.6	5.9	6.6
ジメチルテレフタレート (部)	870	960	423	520	-	-	550
イソフタル酸 (部)	-	-	-	-	300	440	-
Mn	820	1250	3000	4930	3100	3400	6100
Mw	1800	2850	6600	10850	6880	7900	14000
酸値 (KOHmg/g) ¹⁾	<1	<1	<1	<1	36	11	<1
酸値+水酸基値 (KOHmg/g)	9	8	7	5	44	35	4
Tg (°C) ²⁾	40	45	53	56	62	60	58

特開平2-308175(7)

表-3

製造例 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ポリエステル樹脂 (A)	No.	A-I	A-II	A-II	A-III	A-IV	A-II	A-II	A-II	A-II	A-II	A-II	A-II	A-II	A-II	A-V
	部	40	40	40	20	60	40	40	70	10	40	40	40	40	40	40
ポリエステル樹脂 (B)	No.	B-III	B-I	B-III	B-III	B-III	B-II	B-IV	B-III	B-III	B-III	B-III	B-V	B-VI	B-VII	B-III
	部	60	60	60	80	40	60	60	30	90	60	60	60	60	60	60
ウレタン 変性ス テル 樹脂 (D)	TDI ⁷⁾	12.9	8.5	8.5	1.2	1.5	8.5	8.5	14.9	2.1	2.1	10.6	8.5	8.5	8.5	8.5
	NCO/OH	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.2	1.0	0.8	0.8	0.8	0.3
	加熱温度 (°C)	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
	加熱時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Mn	3100	900	3200	3100	3400	1300	5000	超高粘 度化	3000	3000	超高粘 度化	3800	5000	6200	超高粘 度化
	Mw	45000	46000	125000	108000	135000	98000	115000		39000	26000		110000	75000	156000	
	Tg (°C)	47	47	62	61	64	49	57	73	54	52	75	72	67	65	73

表-4

Example No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ト ナ ー 位 の 子 性 質	耐ブロッキング性 ⁸⁾ (相対湿度50%)	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	○	△	△	○	○
	耐ブロッキング性 (相対湿度80%)	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×	×	○	○
	粉砕性 ⁹⁾	A	A	A	A	A	A	A	D	A	A	D	A	A	D	D
定 着 性	オフセット発生温度 ¹⁰⁾ (°C)	190	190	240<	240<	240<	240<	240<	240<	190	180	240<	240	230	240<	240<
	定着下限温度 ¹¹⁾ (°C)	140	130	140	140	140	120	150	200	140	140	200	160	180	190	200
	定着温度範囲 (°C)	50	60	100<	100<	100<	120<	90<	40<	50	40	40<	80	50	50<	40<
	耐塩ヒ可塑性 ¹²⁾	△	×	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○
画 像 性	画像濃度 ¹³⁾	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い
	かぶり ¹⁴⁾ (相対湿度50%)	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○
	かぶり (相対湿度80%)	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	△	○	○
本発明の範囲内外		外	外	内	内	内	内	内	外	外	外	外	外	外	外	外

特開平2-308175(8)

表4の結果から分かる様に、本発明によって得られるトナーは調製時において粉碎性にすぐれており、また保存時において環境変化、特に湿度変化に強く従って耐ブロッキング性にすぐれており、かくして良好な定着特性を有しかぶりの発生がない良好な画像を得ることができる。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

- 1 -

Specification

1. Title of the Invention

RESIN FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND METHOD FOR
PREPARING THE SAME

2. Claims

(1) A resin for an electrophotographic toner, comprising an urethane modified polyester resin (D) having a glass transition temperature ranging from 40 to 75°C, which is obtained by reacting a resin mixture composed of a polyester resin (A) having a number average molecular weight of 1,000 to 15,000 and a hydroxyl value of 10 to 100 and a polyester resin (B) having a number average molecular weight ranging from 1,000 to 5,000 and a sum of the acid value and the hydroxyl value of less than 10, in a weight ratio of (A)/(B) ranging from 20:80 to 60:40, with 0.3 to 0.99 molar equivalent of an isocyanate compound (C) per one molar equivalent of the hydroxyl group of the polyester resin (A).

(2) A method for preparing the urethane modified polyester resin (D) having a glass transition temperature ranging from 40 to 75°C, comprising reacting the resin mixture composed of the polyester resin (A) and the polyester resin (B) with 0.3 to 0.99 molar equivalent of an isocyanate compound (C) per one molar equivalent of the hydroxyl group of the polyester resin (A) while continuously

kneading the reaction mixture, using a kneading means equipped with a built-in screw with a ratio L/D (the ratio of the length (L) of the screw to the diameter (D) thereof) of not less than 10.

(3) An electrophotographic toner composition comprising the resin according to claim 1.

3. Detailed Description of the Invention

[Technical Field]

The present invention relates to a resin for an electrophotographic toner, a method for preparing the same, and a toner composition comprising the resin, and specifically to a resin for such a toner, which is highly humidity-resistant and stable to humidity.

[Related Art]

Electrophotography is a technique for obtaining images by forming an electric latent image on a light-sensitive material according to various means utilizing a photoconductive substance, developing such an image with a toner, optionally transferring the toner image to a support for image such as paper, and then fixing the image by means of, for instance, a heat roller to obtain an image. Various kinds of resins have been investigated to use them in such toners to be employed in electrophotography. Among these, polyester resins have presently been used widely as resins for toners which are fixed with a heat roller because they

show good wettability to transfer paper and can well disperse additives for toner such as carbon black when they are melted by applying heat, and further they can impart excellent fixing properties to the resulting toner.

In the electrophotography, it is always required to provide clear and stable images from the viewpoint of sending information.

However, in the conventional toners in which the polyester resins are used, at their ends, hydrophilic groups such as carboxyl groups and hydroxyl groups derived from monomers constituting the polymers and, therefore, flow properties and shelf stability as well as charging properties of the toners are greatly influenced by change in environmental conditions, in particular, changes in humidity. This makes it impossible to regularly obtain clear images. As means for solving this problem, there has been proposed, for instance, a method for eliminating influences by such change in properties of the toners which comprises adding, to such a toner composition, additives such as fine powders of hydrophobic silica. This method can improve the properties of the toner in some degree, but is accompanied by a new problem that the surface of a light-sensitive material for copying apparatuses is impaired by the fine powders of hydrophobic silica. Therefore, the above-described problem has not yet been solved thoroughly.

[Disclosure of the Invention]

It is an object of the present invention to provide a resin for an electrophotographic toner, which shows good grindability in the preparation of a toner, can stand against changes in environment, particularly changes in humidity, and is hence excellent in anti-blocking properties.

It is another object of the present invention to provide a toner composition for electrophotography which has good fixing properties and excellent humidity resistance and which can provide good images free of fogging.

According to the present invention, there is provided a resin for an electrophotographic toner, comprising an urethane modified polyester resin (D) having a glass transition temperature ranging from 40°C to 75°C, which is obtained by reacting a resin mixture composed of a polyester resin (A) having a number average molecular weight of 1,000 to 15,000 and a hydroxyl value of 10 to 100 and a polyester resin (B) having a number average molecular weight ranging from 1,000 to 5,000 and a sum of the acid value and the hydroxyl value of less than 10, in a weight ratio of (A)/(B) ranging from 20:80 to 60:40, with 0.3 to 0.99 molar equivalent of an isocyanate compound (C) per one molar equivalent of the hydroxyl group of the polyester resin (A).

According to another aspect of the present invention, there is provided a toner composition for electrophotography

comprising the afore-mentioned urethane modified polyester resin (D) and various additives commonly used.

According to a further aspect of the present invention, there is provided a method for preparing the urethane modified polyester resin (D) which comprises reacting the resin mixture composed of the polyester resin (A) and the polyester resin (B) with the isocyanate while kneading the reaction mixture, using a kneading means equipped with a built-in screw.

[Best Mode for Carrying out the Invention]

The polyester resin (A) as used herein means those obtained by polycondensation of a polycarboxylic acid and a polyhydric alcohol. Examples of the polycarboxylic acids as mentioned herein include aliphatic dibasic acids such as malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, and hexahydrophthalic anhydride; aromatic dibasic acids such as phthalic anhydride, phthalic acid, terephthalic acid and isophthalic acid; and lower alkyl esters thereof.

Moreover, examples of the polyhydric alcohols as mentioned herein are diols such as ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,3-butylene glycol, 1,4-butylene glycol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, hydrogenated bisphenol A and bisphenol A-propylene oxide adducts; and

triols such as glycerin, trimethylol propane, and trimethylol ethane. Among these, preferred are bisphenol A-propylene oxide adducts.

As the method for polycondensation, there may be used commonly known high temperature polycondensation, solution polycondensation, or the like.

The molecular weight of the polyester resin (A) ranges from 1,000 to 15,000, as expressed in number average molecular weight. This is because if it is less than 1,000, the heat resistance of the resultant urethane modified polyester resin (D) is insufficient, the molecular weight of the urethane modified resin (D) is lowered when it is melted and kneaded during preparation of toners, whereby fog is caused during electrophotography and the offset resistance of the resultant toner is impaired, while if it is more than 15,000, the fixing properties of the resulting toner are lowered.

Furthermore, if the hydroxyl value of the polyester (A) is less than 10, the offset resistance of the resultant toner is impaired, while if it is more than 100, heat resistance of the resulting urethane modified resin is lowered.

The polyester resin (B) is a polyester resin, which is obtained in the same manner as for the polyester resin (A), and has a number average molecular weight ranging from 1,000

to 5,000 and the sum of the acid value and the hydroxyl value of less than 10, preferably less than 8. The same examples as those listed above associated with the polyester resin (A) may also be used in this case as polycarboxylic acids and polyhydric alcohols. Particularly preferred polyester resin (B) is a condensate of a bisphenol A-propylene oxide compound; and trimethylol propane and dimethyl terephthalate.

The molecular weight of the polyester resin (B) ranges from 1,000 to 5,000 and preferably 2,000 to 4,000, as expressed in number average molecular weight.

If the molecular weight of the polyester resin (B) is less than 1,000, the offset resistance of the toner obtained by using the resulting urethane modified resin (D) is lowered, while if it is more than 5,000, the fixing properties of the toner and the grindability of the toner are impaired.

Moreover, if the sum of the acid value and the hydroxyl value of the polyester resin (B) is 10 or more, the flowability and the preservation stability as well as the charging properties of the resulting toner greatly vary depending upon changes in environment, in particular changes in humidity because of high hydrophilicity of the end carboxyl and hydroxyl groups whereby fogging is caused. Thus, it is impossible to obtain clear images regularly. On

the other hand, if the hydroxyl value is increased to 10 or more, an ester interchange reaction is easy to occur and, as a result, molecular weight distribution becomes narrow, and the fixing properties and the offset resistance of toners are impaired. The acid value and the hydroxyl value are preferably in the range of 4 or less, respectively.

The weight ratio of the polyester resin (A) to the polyester resin (B) ranges from 20:80 to 60:40. This is because if the weight ratio of the polyester resin (A) is less than 20, offset resistance of the resulting toner is lowered, and the fixing temperature range becomes narrow, while if the weight ratio thereof is more than 60, the grindability is impaired.

In addition, examples of the isocyanate compounds (C) of the present invention include hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, xylylene diisocyanate, and tetramethylxylylene diisocyanate.

The isocyanate compound (C) is usually used in an amount ranging from 0.3 to 0.99 molar equivalent, preferably 0.5 to 0.95 molar equivalent per one molar equivalent of the hydroxyl group of the polyester resin (A). If the isocyanate compound is used in an amount less than 0.3 molar equivalent, the offset resistance of the resulting toner is lowered, while if it exceeds 0.99 molar equivalent, the

viscosity of reaction solution is greatly increased during the reaction and, in some cases, the viscosity of the urethane modified polyester resin (D) becomes too high to be stirred, in other words, there is caused so-called ultra-high viscosity phenomenon, which is not practically favorable.

The urethane modified polyester resin (D) may be obtained, for instance, according to the following method. That is, it may be obtained by introducing as isocyanate compound (C) into a mixture of the polyester resins (A) and (B) in the presence or absence of a solvent, by collective, separative or continuous addition at a temperature of 60 to 190°C, and reacting them at the same temperature for several minutes to several hours.

In a preferred embodiment, the isocyanate compound (C) is reacted with the mixture of the polyester resin (A) and polyester resin (B) while continuously kneading these ingredients in a single screw or twin-screw extruder. In particular, the use of the twin-screw extruder makes it possible to enhance the mixing and dispersion effects of the resin components and the isocyanate compound, and thus to extend the average residence time of the reaction products in a reaction zone of the extruder. Such the twin-screw extruder particularly preferred is a twin-screw engaging type extruder in which these two screws rotate in the same

direction.

Furthermore, the precision of a raw material feeder for supplying a mixture of the polyester resins (A) and (B) in a desired ratio to an extruder and that of a dispensing pump for supplying the liquid isocyanate compound are desirably as high as possible. The amount of the resin supplied is determined in response to the average residence time thereof. As specifications of the extruder used, it is required to extend the average residence time of the contents of the extruder in order to sufficiently react the polyester resin (A) in the mixture with the isocyanate compound (C). To achieve the purpose, the ratio L/D of the extruder (the ratio of the length (L) of the screw to the diameter (D) thereof) is desirably limited to not less than 10 and preferably not less than 20 and not more than 60. More specifically, the screw of the extruder is divided into three zones from an inlet for supplying the polyester resins (A) and (B), i.e., a feed zone, a volatile components removing zone, and a reaction zone, and it is preferred to design the screw so that the length of each zone is 3 to 20 for the feed zone; 0 to 10 for the volatile components removing zone; and 20 to 40 for the reaction zone as expressed in L/D . It is also preferred to design the screw so that the temperature of each zone can be independently established during operating the extruder. In general, the

temperature of these zones are desirably controlled precisely to 30°C to 100°C for the feed zone; 100°C to 250°C for the volatile components removing zone; and 120°C to 220°C for the reaction zone.

The volatile components removing zone may be omitted if there are a very little or no volatile components or solvents in the starting material, and correspondingly the lengths of the feed zone and the reaction zone may be elongated.

A cylinder of the extruder may be heated according to heating with an electric heater or heating with a heat transfer medium. The heating with a heat transfer medium which permits uniform heating is preferred, as compared with the heating with an electric heater which is liable to cause local heating, but in the present invention, the both heating means can be employed.

The rotation speed of the screw has a close correlation with the feed rate of the starting resins, but it is preferred to control it so that the average residence time of the contents in the reaction zone is in the range of from 15 to 25 minutes.

The glass transition point of the urethane modified polyester resin (D) is in the range of 40°C to 75°C, and preferably 50°C to 60°C. If the glass transition point thereof is less than 40°C, the antiblock properties of the

resulting toner is impaired, while if it exceeds 75°C, the fixing properties of the toner is lowered.

The toner composition for electrophotography of the present invention comprises suitable coloring agents and charge controlling agents for the resin (D), as well as fillers if necessary.

Examples of suitable coloring agents include carbon black, Aniline Blue, Alkoyl Blue, chrome yellow, Ultramarine Blue, Quinoline Yellow, Methylene Blue, Phthalocyanine Blue, Malachite Green, Rose bengale, Magnetite, and the like.

As the charge controlling agents, any known ones may be incorporated into the toner composition. Examples thereof include Nigrosine, triphenylmethane type dyes, chromium complex of 3,5-di-tert-butyl-salicylic acid, and the like.

As the fillers, there may be used any known ones, for instance, colloidal silica, zinc stearate, low molecular weight polypropylene, stearic acid amide, methylene bis-stearoamide, or the like.

The above-described resin and other additives are pre-mixed with a Henschel mixer, or the like, then melt-kneaded at 100°C to 180°C with a kneader or the like, followed by pulverizing the resulting mass and classifying particles to obtain particles having a size of 5 to 15 μm which may be used for an electrophotographic toner.

[Examples]

Hereinafter, the present invention will be described in more detail with reference to the following Examples and Preparation Examples. Hereinbelow, the term "part(s)" denotes "part by weight" unless otherwise specified.

Preparation Examples A-I to A-V

In these Preparation Examples, polyester resins (A) were to be prepared.

A 5 liter four-necked flask which had been equipped with a reflux condenser, a water separator, an inlet tube of nitrogen gas, a thermometer, and a stirrer, was charged with a polybasic acid, and a polyhydric alcohol, as listed in Table 1, and the mixture was subject to dehydration polycondensation at 220°C to 240°C while introducing

~~nitrogen gas into the flask. The reaction was stopped at an~~
acid value of not more than 1 to obtain polyester resins A-I to A-V.

Preparation Example B-I to B-VII

In these Preparation Examples, polyester resins (B) were prepared.

A 5 liter four-necked flask which had been equipped with a reflux condenser, a water or alcohol separator, an inlet tube of nitrogen gas, a thermometer and a stirrer, was charged with a polybasic acid or a lower alkyl ester thereof and a polyhydric alcohol as listed in Table 2, and the mixture was subject to dehydration or dealcohol

polycondensation at 220°C to 240°C while introducing nitrogen gas into the flask. The reaction was stopped at a time where a desired acid value or hydroxyl value was attained to obtain polyester resins B-I to B-VII.

Preparation Example 1 to 15

In these Preparation Examples, urethane modified polyester resins (D) were prepared.

The polyester resins (A) and (B) obtained above were separately pulverized to control the particle size of the resins to 0.5 to 1 mm, and were dispensed so as to meet the mixing ratio shown in Table 3, and the resin particles were premixed in a Henschel mixer. The premixed resins were modified with urethane in a twin-screw extruder

~~(manufactured by THE JAPAN STEEL WORKS, LTD. under the trade~~
name of TEX-30; L/D=30; feed zone: 6, volatile components removing zone: 2, and reaction zone: 22). As extrusion conditions, the temperature of a cylinder of the extruder was set up so that the temperature of the resins was established to 170°C. The modification of the resins with urethane was carried out by continuously supplying the premixed resins to an extruder at the rate of 4 kg/hr with a constant rate feeder to melt and knead the resins, reducing the pressure in the extruder to remove volatile components possibly present in the resins through a venting hole formed on the extruder, and then continuously supplying a desired

amount of an isocyanate compound (C) (tolylene diisocyanate) as listed in Table 3 to the extruder through an injection nozzle with a constant rate feeder to thus react the resin with the isocyanate compound (C), while controlling the average residence time of the reaction product in an area of the extruder behind the injection nozzle to 20 minutes. The resulting urethane modified polyester resin (D) was cooled and granulated.

Examples 1 to 15

After dispersing and mixing, in a Henschel mixer, 6 parts by weight of carbon black MA-100 (manufactured by MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 2 parts by weight of a charge controlling agent (manufactured by HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. under the trade name of Sylon Black TRH), 2 parts by weight of polypropylene type wax (manufactured by SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. under the trade name of Viscol 550P) and 3 parts by weight of bisamide type wax (manufactured by LYON ARMOUR CO., LTD. under the trade name of Armowax EBS) per 100 parts by weight of the urethane modified polyester resins obtained in Preparation Examples 1 to 15, the mixtures were melted and kneaded at 160°C in a twin-screw kneader PCM 30 (manufactured by IKEGAKI TEKKO LTD.) to obtain massive toner compositions.

These compositions were granulated with a hammer mill, followed by finely pulverizing them with a jet pulverizer

(IDS 2 Type, manufactured by NIPPON NEWMATIC CO., LTD.) and then classifying by airborne classification to obtain toner particles having an average particle size of 10 μm (3% by weight $\leq 5 \mu\text{m}$; 2% by weight $\geq 20 \mu$). Properties of the resulting toner particles are summarized in the following Table 4.

4 Parts by weight of the toner was mixed with 100 parts by weight of ferrite carrier F-150 (manufactured by NIPPON IRON POWDER CO., LTD.) to obtain a two-component developer.

Using a commercially available magnetic brush type copying apparatus (manufactured by TOSHIBA ELECTRIC EQUIPMENT CORPORATION under the trade name of REODRY 8411), a copying test was performed at room temperature (25°C), in ~~an environment of 50% and 80% RH (relative humidity) while~~ changing the heat roller temperature. The results of evaluation of fixing temperature range and resistance to transfer of vinyl chloride plasticizers are summarized in Table 4.

Also shown in Table 4 are the evaluation results on density change of images, the extent of fog generated and the like observed after 50,000 copies were obtained.

In the following Tables, each note is as follows:

1) Bisphenol A-(2,2)-propylene oxide adduct
(manufactured by MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.).

2) Determined in accordance to JIS K5400.

3) This means number average molecular weight determined by gel permeation chromatography (GPC) in which tetrahydrofuran is used as an eluent and a refractometer is used as a detector using monodisperse standard polystyrene as the standard.

4) Weight-average molecular weight determined according to the same manner as in Item 4).

5) Determined according to a pyridine-acetic anhydride technique.

6) Glass transition point determined by Differential Scanning Calorimeter (DSC).

7) Tolylene diisocyanate.

8) The toner prepared was allowed to stand in an ~~environment of 50°C and 50% RH or 80% RH for 24 hours and~~ the extent of aggregation was visually observed with naked eyes, and evaluated according to the following criteria.

◎: Aggregation was not observed at all.

○: Particles were slightly aggregated, but the aggregates were peptized by lightly shaking a container.

△: Some of the aggregates were not peptized even if the container was sufficiently shaken.

×: The particles were completely conglomerated.

9) The grindability was evaluated from the yield of particles having a particle size ranging from 5 to 20 μm obtained by finely pulverizing, and classifying them

according to the following criteria.

A: Yield of not less than 90%.

B: Yield of not less than 80% and less than 90%.

C: Yield of not less than 70% and less than 80%.

D: Yield of less than 70%.

10) This means a minimum surface temperature of a heat fixing roll at which the so-called offset phenomenon is caused, in other words, molten toners are adhered to the heat fixing roll, and again fixed on copying paper at that temperature.

11) This means a minimum surface temperature of the heat fixing roll required for maintaining a toner layer in a residual weight rate of more than 80% even after rubbing, 50 ~~times with a sand eraser, the toner layer on the image of~~ solid black portions having a size of 2 cm×2 cm, under a load of 125 g/cm² utilizing a GAKUSHINE Type tester for fastness to crocking (manufactured by DAIEI KAGAKU SEIKI MANUFACTURING CO., LTD.).

12) On a solid black portion of 5 cm×5 cm, there was superposed a commercially available polyvinyl chloride sheet (content of dioctyl phthalate=50% by weight; manufactured by MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.), the assembly was allowed to stand at 50°C for 24 hours under a load of 20 g/cm², and thereafter the polyvinyl chloride sheet was peeled off at room temperature. Transferring of the toner to the

polyvinyl chloride sheet was observed with the naked eyes at this stage, and the extent thereof was evaluated according to the following criteria:

◎: Transferring of toner and dyes was not observed at all.

○: Only dyes were transferred.

△: A part of the toner was transferred.

×: Most of the toner was transferred.

13) The degree of blackness of the solid black portions on images obtained after forming 50,000 copies was estimated with the naked eyes.

14) The extent of contamination of the background white non-image portion, due to the adhesion of toners onto the ~~non-image portion, observed on the copy obtained after~~ forming 50,000 copies was inspected with the naked eyes and was estimated according to the following evaluation:

◎: No background contamination.

○: Observed slight background contamination.

△: Observed substantial background contamination.

×: Observed severe background contamination.

Table 1

Polyester resin (A) No.	A-I	A-II	A-III	A-IV	A-V
KB300K (parts) ¹⁾	79	91	107	125	140
Neopentyl glycol (parts)	14	13	12	11	9
Trimethylol propane (parts)	3	5	7	10	12
Isophthalic acid (parts)	54	67	78	83	91
OH/COOH	1.22	1.20	1.18	1.17	1.15
Hydroxyl value ²⁾ (KOHmg/g)	130	85	20	11	6
Mn ³⁾	800	1980	7700	14200	18000
Mw ⁴⁾	2400	6100	23800	44000	61000

Table 2

Polyester resin (B) No.	B-I	B-II	B-III	B-IV	B-V	B-VI	B-VII
KB300K (parts)	1000	1200	610	790	540	740	810
Trimethylol propane (parts)	-	4.0	3.1	4.7	3.6	5.9	6.6
Dimethyl terephthalate (parts)	870	960	423	520	-	-	550
Isophthalic acid (parts)	-	-	-	-	300	440	-
Mn	820	1250	3000	4930	3100	3400	6100
Mw	1800	2850	6600	10850	6880	7900	14000
Acid value (KOHmg/g) ⁵⁾	<1	<1	<1	<1	36	11	<1
Acid value + Hydroxyl value (KOHmg/g)	9	8	7	5	44	35	4
Tg (°C) ⁶⁾	40	45	53	56	62	60	58

Table 3

Preparation Example No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Polyester resin (A)	No.	A-I	A-II	A-II	A-III	A-IV	A-II	A-II	A-II	A-II	A-II	A-II	A-II	A-II	A-II	A-V
	Parts	40	40	40	20	60	40	40	70	10	40	40	40	40	40	40
Polyester resin (B)	No.	B-III	B-I	B-III	B-III	B-III	B-II	B-IV	B-III	B-II	B-II	B-III	B-V	B-VI	B-VII	B-III
	parts	60	60	60	80	40	60	60	30	90	60	60	60	60	60	60
Urethane modified polyester resin (D)	TDI ⁷⁾	12.9	8.5	8.5	1.2	1.5	8.5	8.5	14.9	2.1	2.1	10.6	8.5	8.5	8.5	8.5
	NCO/OH	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.2	1.0	0.8	0.8	0.8	0.3
	Kneading temperature (°C)	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
	Residence time (min.)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Mn	3100	900	3200	3100	3400	1300	5000	Ultra-high viscosity	3000	3000	Ultra-high viscosity	3800	5000	6200	Ultra-high viscosity
	Mw	45000	46000	12500	10800	13500	98000	115000	high viscosity	39000	26000	viscosity	11000	7500	15600	viscosity
	Tg (°C)	47	47	62	61	64	49	57	73	54	52	75	72	67	65	73

Table 4

Example No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Properties of toner particles	Anti-blocking property ⁸⁾ (RH 50%)	x	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	x	⊙	Δ	Δ	⊙	⊙
	Anti-blocking property (RH 80%)	x	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	x	⊙	x	x	⊙	⊙
	Grindability ⁹⁾	A	A	A	A	A	A	A	D	A	A	D	A	A	D	D
Fixing property	Offset generation temperature ¹⁰⁾ (°C)	190	190	240<	240<	240<	240<	240<	240<	190	180	240<	240	230	240<	240<
	Lower temp. of fixing ¹¹⁾ (°C)	140	130	140	140	140	120	150	200	140	140	200	160	180	190	200
	Temp. range of fixing (°C)	50	60	100<	100<	100<	120<	90<	40<	50	40	40<	80	50	50<	40<
	Resistance to dioctyl phthalate ¹²⁾	Δ	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	x	⊙	⊙	○	⊙	⊙
Image quality	Image density ¹³⁾	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense	Dense
	Fogging ¹⁴⁾ (RH 50%)	x	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	x	⊙	⊙	○	⊙	⊙
	Fogging (RH 80%)	x	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	x	⊙	○	Δ	⊙	⊙
Inside or outside the scope of the present invention		Outside	Outside	Inside	Inside	Inside	Inside	Inside	Outside	Outside	Outside	Outside	Outside	Outside	Outside	Outside
		e	e						e	e	e	e	e	e	e	e

As seen from the results listed in Table 4, the toners obtained according to the present invention are excellent in grindability during the preparation thereof, further during storage, can stand against any changes in environment, in particular, changes in humidity and, therefore, are excellent in anti-blocking properties, and hence exhibit good fixing properties. Thus, according to such the toner composition, good images free of fogging can be obtained.

Applicant: MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.